種々の不均一触媒により高級脂肪族エステルを水素化分解する際の微量副生物について

池 田 功・小 森 三 郎

大阪大学工学部応用化学科（大阪市都島区東野田9丁目）

On the Slight Byproducts Generated in Catalytic Hydrogenolysis of Higher Fatty Ester using Various Heterogeneous Catalysts

Isao IKEDA and Saburō KOMORI

Dept. of Chem. Tech., Faculty of Eng., Osaka Univ.
(Higashinoda-9, Miyakojima-ku, Osaka)

Hydrocarbons generated in catalytic hydrogenolysis of fatty ester and fatty alcohol have been previously determined.

In this paper, the author reported that the following, compounds as well as hydrocarbons mentioned above, were also detected by means of GLC :

- hydrocarbons having higher carbon number than original fatty compounds.
- olefin and aldehyde which have same carbon number as the original material.
- dialkyl ether.

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、高級脂肪酸エステルの接触還元によって高級アルコールを製造するときに副生する炭化水素について報告した。原料脂肪族化合物と同炭素数およびそれ以下の炭素数の炭化水素については確認、定量することができたが、それ以外の微量生成物については確認することができなかった。

今回ガスクロマトグラフィーを用い、さらに検討を加えた結果、原料脂肪族化合物よりも炭素数の増加した炭化水素の生成が認められたほか、高温、高圧の水素の存在下にもかかわらず、オレフィンやアルデヒドも相当量生成残存しているのが認められ、またエーテルも微量ながら単離することができたので報告する。

2 実 験

原料、触媒および還元反応はすべて前報と同様、メチルパルミテート、セチルアセテートおよびセチルアルコールを原料とし、市販銅-クロム酸化物、亜鉛-アルミ酸化物、亜鉛-クロム酸化物、鉄-銅-アルミ酸化物、酸化第二鉄、還元鉄、酸化亜鉛、酸化銅、酸化クロム、アルミナおよびラネーニッケルを触媒として用いた。

生成物の確認はガスクロマトグラフィーにより行なったが、採用した条件はカーボワックス 20 M 10% を Diasolid L に付けたものを充テン剤とし、管は 2 m × 4 mm φ、水素ガス流量は 40 ml/min、使用温度 240°C で

あった。

生成物のガスクロマトグラムの一例を示すと Fig.-1 のようである。

A: Hydrocarbons lower than heptadecane, B: Hexadecene
C: C₁₇ hydrocarbon, D: C₁₈ hydrocarbon, E: Unidentified
F: Palmitin aldehyde, G: Raw palmitic acid, H: Cetylalcohol

Fig.-1 An example of gas chromatogram of reduction products.

3 実験結果および考察

生成物の確認 ヘキサデセン、ヘプタデカン、オクタデカンおよびパルミチンアルデヒドの確認はつぎのようにして行なった。すなわち反応生成物を Fig.-2 のようにアルミナカラムクロマトにより四つの留分に分け、ヘキサン留分はガスクロマトグラフィーにより、標準物質と比較して、オクタデカン、ヘプタデカン、ヘキサデセンおよびヘキサデカンその他の炭化水素であることを認めた。

Fig-2 Isolation of reduction product.

ベンゼン留分は本条件のガスクロマトグラムではピークを示さないが、 1125 cm^{-1} にエーテルと思われる吸収が認められるほか、ヨウ化水素酸処理によってヘキサデセン、ヘキサデシルヨウ化物およびセチルアルコールが生成することを GLC によって確認できたので元の白色固体はジヘキサデシルエーテルであると認めた。

ベンゼン-メタノール留分 (E) はヒドロキシルアミン、酸、アルカリに安定な物質であるが未確認である。

メタノール留分はおもに三つのピークからなり、G および H はそれぞれ原料メチルエステルおよび高級アルコールであると認めた。

ピーク F はアルカリ処理あるいはラネーニッケルによる水素化で容易に消滅するほか、ヒドロキシルアミンおよび 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンでそれぞれ相当するオキシムおよびヒドラジンが得られることからピーク F はパルミチンアルデヒドであると認めた。

銅-クロム酸化物触媒による脂肪酸エステルの水素化分解の微量副生物について本 GLC 条件で確認できたものを Table-1 に定性的に示した。

亜鉛-アルミ酸化物その他の金属酸化物 およびラネー

Table-1 Slight byproducts produced in hydrogenolysis of fatty ester with Cu-Cr-O catalyst.

(Reaction condition: Catalyst 1.0 g, raw material 10.0 g, H_2 initial press. at. room temp. 160 atm)

No.	Raw material	Temp. (°C)	Time (hr)	Hydrocarbon generated (wt%)		Other byproduct Hydrocarbon		C. Alc.	Raw ester
				C_{16}	C_{17}	C_{17}	C_{18}		
49	M. P.	250	2	0.4	6.6	—	—	mainly	mainly
51	—	300	1	1.5	69	+	—	+	+
53	—	330	1	2.5	60	+	—	+	+
54	—	350	2	3.2	86	+	—	+	+
56	—	350	2	17	69	+	+	—	—
57*	—	330	—	tr.	3.5	+	—	mainly	mainly
58	C. Alc.	250	—	1.8	83	+	—	—	—
59	—	300	—	2.6	92	+	—	—	—
60	—	310	—	3.0	95	+	—	—	—
61	—	350	—	2.6	87	+	—	—	—
63	C. Acet.	300	—	12	77	+	—	—	—
64	—	330	—	20	72	+	+	—	—
65	—	350	—	37	52	+	+	—	—

M.P.: Methyl palmitate, C. Alc.: Cetyl alcohol, P.A.: Palmitin aldehyde

* Carried out in N_2 atmosphere

Table-2 Slight byproducts produced in hydrogenolysis of fatty ester with Zn-Al-O and other various metal oxides.

(Reaction condition: Catalyst 1.0 g, raw material (methyl palmitate) 10.0 g, H_2 initial press. at room temp. 160 atm)

No.	Catalyst	Temp. (°C)	Time (hr)	Hydrocarbon generated (wt%)		Other byproduct Hydrocarbon			E*** P.A.	C. Alc.	Raw ester
				C_{16}	C_{17}	Olefin	C_{17}	C_{18}			
23	Zn-Al-O	330	4	7.1	1.4	—	—	—	—	mainly	+
24	—	350	—	13	7.7	—	—	—	—	—	—
25*	—	350	—	6.6	5.0	—	—	—	—	—	mainly
26**	—	330	—	11	6.2	—	—	—	—	mainly	—
27**	—	350	—	22	13	—	—	—	—	—	mainly
29	Fe-Al-O	330	2	29	5.9	—	—	—	—	—	mainly
30	—	350	—	35	10	—	—	—	—	—	+
31	Fe-Cu*	300	—	2.3	1.5	—	—	—	—	—	+
32	Al-O	330	—	42	2.3	—	—	—	—	—	—
33	Red. Fe	330	—	28	2.1	—	—	—	—	mainly	—
34	—	350	—	87	7.6	—	—	—	—	—	—
35	ZnO	330	—	4.9	0.5	—	—	—	—	—	mainly
36	—	350	—	24	1.4	—	—	—	—	—	—
37	Zn-Cr-O	330	—	3.5	1.1	—	—	—	—	mainly	—
38	—	350	—	9.9	2.7	—	—	—	—	—	—
39	Al_2O_3	330	—	4.7	0.7	—	—	—	—	—	mainly
40	—	350	—	10	0.9	—	—	—	—	—	+
41	Fe_2O_3	330	—	1.4	0.9	—	—	—	—	—	+
44	—	350	—	8.0	5.8	—	—	—	—	mainly	—
45	CuO	330	—	14	1.1	—	—	—	—	—	mainly
46	—	350	—	13	1.1	—	—	—	—	mainly	—
47	Cr_2O_3	330	—	7.5	6.2	—	—	—	—	—	+
48	—	350	—	11	7.0	—	—	—	—	—	—

* Carried out at N_2 atmosphere

** Cetyl Alcohol was used as raw material

*** E: Unknown material

P.A.: Palmitin Aldehyde

Table-3 Slight byproducts produced in hydrogenolysis of fatty ester with Raney Nickel.

(Reaction condition: Catalyst 1.0 g, raw material 10.0 g, H_2 initial press. room temp. 100 atm)

No.	Raw material	Temp. (°C)	Time (hr)	Hydrocarbon generated (wt%)		Other byproduct Hydrocarbon			E*** P.A.	C. Alc.	Raw ester
				C_{16}	C_{17}	Olefin	C_{17}	C_{18}			
1	M. P.	260	4	0.7	1.0	—	—	—	—	mainly	+
4	—	290	—	7.5	5.2	—	—	—	—	—	+
5	—	310	—	14	14	—	—	—	—	+	+
6	—	330	1	14	10	—	—	—	—	+	+
9	—	360	—	52	47	—	—	—	—	—	—
10	—	340	—	50	50	—	—	—	—	—	—
12	—	360	—	53	44	—	—	—	—	—	—
13*	—	330	—	1.3	0.9	—	—	—	—	—	mainly
14	C. Alc.	260	—	1.8	0.9	—	—	—	—	mainly	—
15	—	290	—	8.2	2.2	—	—	—	—	—	—
16	—	310	—	10	10	—	—	—	—	—	—
17	—	330	—	49	46	—	—	—	—	—	—
18	—	350	—	44	44	—	—	—	—	—	—
19	—	360	—	53	46	—	—	—	—	—	—
20*	—	350	—	18	22	—	—	—	—	—	—

* Carried out at N_2 atmosphere

ニッケルによる水素化分解生成物中の微量副生物を Table-2, 3 に定性的に示した。

ラネーニッケルを用いた場合、副生成物の種類は比較的少なく、炭素数 16 以下の低級炭化水素以外にはヘプタデカンおよびオクタデカンの副生をみたのみである。

ニッケルによる脂肪酸化合物の増炭反応はあまり類例をみないものであるが、ピリジン誘導体の α -メチル化などにみられる²⁾ ような、脱メチロールにより生成した炭素数の少ない切断物のカップリングによるものと考えられる。ほかの金属酸化物による増炭反応も同様の過程によるものと考えられる。

酸触媒によるイオン重合の場合には分解と結合がしばしば起こるが、金属酸化物触媒によっても 300°C 付近で炭素-炭素結合の分解と再結合が起こっていることは注目すべきことである。

(昭和 41 年 6 月 4 日受理)

文 献

- 1) 池田, 服部, 小森, 油化学, **14**, 510 (1965)
- 2) M.G. Reinecke, L.R. Kray, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5355 (1964)